

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

PCT / SE 2004 / 0 0 0 5 4 5

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Kvaerner Pulp AB, Karlstad SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0301163-2
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2003-04-17
Date of filing

Stockholm, 2004-04-19

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Marita Öun
Marita Öun

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 0 3 MAY 2004

WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

2003-04-17

Metod för ångbasning av flis vid sulfatkokning av cellulosamassa

Huvudinventor: K. Eriksson

Föreliggande uppfinning avser en metod i enlighet med ingressen till krav 1.

5 **Teknikens Ståndpunkt**

Flera olika metoder är kända där man använder sura förbehandlingssteg för flisen.

10 Ibland förekommer en förhydrolys av flisen, eller annat cellulosamaterial som bagass eller andra ettåriga växter, där man under relativt tuffa reaktionsbetingelser strävar till att bilda sackarider vilka avdrages från flisen.

Den extraherade vätskan med sina sackarider användes sedan för annan tillverkning.

15 Exempelvis US,A,3923591 visar en sådan förhydrolys av ettåriga växter, där man sedan skall använda en speciell kokprocess med bland annat bisulfit i syfte att öka utbytet. För att man skall nå nödvändiga betingelser för förhydrolysen så krävs temperaturer på 160-199°C (320-390°F).

I US,A,5338366 visas ytterligare en variant på förhydrolys där temperatur på 160°C (320°F) rekommenderas (inom angivet intervall 250-350°F/121-173°C).

20 Här sker en uppslammning av främst ettåriga växter (bagass) i sur vätska till 8-12% koncentration, följt av en avvattningssteg till 35-50% i syfte att begränsa mängden erforderlig ånga i efterföljande uppvärmning. Det avpressade sura filtratet återföres till föregående uppslammningssteg. Den avvattnade bagassen förs sedan till ett värmningssteg där massan värms under 20-40
25 minuter och tryck på 2-3,5 bar (30-50psi). Förhydrolysen är därmed avslutad.

I andra kända sura förbehandlingssteg, exempelvis EP921-228, avser man extrahera metallema från flisen, varvid man blöder ut den sura vätskan med utlösta metaller från behandlingssteget. Denna behandling medför att
30 ytterligare ett surt filtrat måste hanteras i destruktions- eller återvinningsprocessen, vilket belastar dessa processer.

Man kan även behandla flisen med H_2S i gasform i syfte att öka utbytet. Dessa processer ger dock nackdelar i det att denna gas är giftig och illaluktande.

- 5 I SE,C,506.702 visas en metod där man strävar till att öka utbytet från kokprocessen, där sulfidanrikad impregneringsvätska vid pH 4-8, företrädesvis 5-7, tillåtes impregnera flisen. Likande teknik är även visad i US,A,3.841.962, där man hävdar utbyteshöjningar på 6-7%, om
10 impregneringen med H_2S rik vätska sker vid 120-165 grad C under 20-200 minuter och ett partialtryck H_2S på 10-80 psi, men vid neutralt pH 6-7,5. Här användes H_2S rik behandlingsvätska vilken även den medför risk för utsläpp av H_2S gaser.

- I flertalet av dessa sura förbehandlingssteg, antingen de är förhydrolyssteg
15 eller utblödningssteg för metaller, avslutas dessa med att den sura vätskan i flis- eller fiberblandningen blandas eller förtränges ut med en alkalisk kokvätska, vilket medför att onödigt stora mängder alkalisk vätska erfordras enbart för att neutralisera den sura flisblandningen, eller att den alkaliska vätskan medföljer den förträngda sura vätskan bort från steget. Detta ger en
20 oekonomisk hantering av processvätskorna och filtrat som inte kan användas effektivt i processen och som kräver anpassade återvinnings- eller destruktionsystem för filtraten.

Uppfinningens syfte och ändamål

- 25 Det huvudsakliga syftet med uppfinningen är att erhålla ett ökat utbyte från kokprocessen där man kan berika flisen med H_2S utan att få de olägenheter som kända sura förbehandlingssteg medför.

- 30 Genom den förstärkta surgörningen av flisen under basningen kan den naturliga pH sänkningen utnyttjas, och hög koncentration av vätejoner kan etableras i flisen. Sur förbehandlingsvätska tillsättes i allt väsentligt enbart i en liten mängd men som minst skall resultera i en tiofaldig ökning av jonkoncentrationen på flisen efter basningen, vilket motsvarar en pH sänkning om 1 enhet relativt en konventionell basning utan tillsättning av sur vätska.

Med relativt milda betingelser och kort uppehållstid så hinner inte heller cellulosan att degraderas.

Ingen eller försumbar bildning av giftig och illaluktande H_2S gas bildas i under den förstärkta surgörningen i basningssteget.

5 H_2S bildas i allt väsentligt i den surgjorda flisen först när den alkaliska vätskan tillsättes den surgjorda och basade flisbiten. Den alkaliska vätskan med sitt innehåll av sulfid reagerar då med de vätejoner H^+ som finns kvar i flisbiten, varvid H_2S bildas i allt väsentligt enbart där den skall vara närvarande, i flisbiten, för att ge en utbyteshöjande effekt.

10

Omfattande prover med H_2S berikad flis visar att man i en industriell sulfatkoknings-process kan nå en utbyteshöjning från koket på drygt 1-3%, och under vissa gynnsamma betingelser kan utbytet höjas någon eller några procentenheter.

15

Ritningsförteckning

Figur 1, visar schematiskt hur den uppfinningsenliga metoden kan tillämpas i en process för tillverkning av sulfatmassa.;

20 Figur 2, visar schematiskt ett flismatningssystem till en kontinuerlig kokare, med konventionell flisficka och basningskärl.

Detaljerad Beskrivning av föredragna utföringsformer

25 I figur 1 visas principiellt den uppfinningsenliga metoden för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess, där den aktiva tillsättningen av sur vätska, H_2SO_4 , till ångbasningen utgör en modifikation av den i övriga steg konventionella processen.

30 Flisen som erhålles efter flishuggen upptar stor volym, där flisbitarna endast upptar 1/3-del och resten 2/3 delar är luft. I själva flisbiten så utgöres endast 1/3-del av ved och resterande del av flisen utgöres av flisfukt 1/3 samt luft 1/3-del.

Normalt uppvärms flisen CHIPS med ånga som första åtgärd, vilket kan ske i minst ett steg STEAM I/STEAM II.

Huvudfaren Kaseen

I figur 2 visas ett konventionellt system där den obehandlade flisen 1 med hjälp av en bandtransportör matas till en atmosfärisk eller lätt trycksatt flisficka 2 där man tillsätter lågtrycks ånga ST 1 genom munstycken 3 för att dels värma flisen men även för att driva ut luft i flisen. Temperaturen på flisen ut från flisfickan ligger normalt på 80-100°C.

Efter flisfickan matas/slussas den uppvärmda flisen via en sluss 4 till ett basningskärl 5 (STEAM II i fig. 1) där flisen utsättes för kraftigare ångbasning under tryck, för att driva ut eventuella kvarvarande luftrester samt ytterligare värma upp flisen 10-20°C till en flis temperatur på 90-120°C.

Detta basningskärl är oftast i form av en horisontell tub där flisen matas in i ena änden och under transport/omröring av en matarskruv 5a matar flisen under tillsättning av ånga ST2 till flisen.

Det utmärkande för uppfinningen är att till flisen i samband med uppvärmningen med ånga i basningskärlet 5 tillsättes en lämplig sur vätska, H_2SO_4 visat i figur 2, i en mängd vilken ger flisen minst en femfaldig, företrädesvis minst 10-faldig, ökning av jonkoncentrationen av vätejoner i slutet på basningen jämfört med basning utan tillsättning av sur vätska, varvid slut pH i flisen sänks minst 0,5 enheter och företrädesvis minst 1 enhet.

Den sura vätskan har ett pH understigande 4-5, och den sura behandlingsvätskan tillsättes åtminstone till del av den totala mängden som tillsättes under ång uppvärmningen, företrädesvis 50-100%, i ett trycksatt basningskärl, vid ett tryck i kärlet på minst 0,5-2 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.

Eventuellt kan en del, företrädesvis mindre än 50% av den totala mängden som tillsättes under ång uppvärmningen, tillsättes den sura vätskan till ett atmosfäriskt eller lätt trycksatt kärl, vid ett tryck i kärlet mellan 0,5-2 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.

Med tillräckligt stark sur vätska kan man begränsa volymen av tillsatt sur vätska så att denna relativt volymen flis understiger 2:1. Härigenom kan man använda svagare alkaliska vätskor i den efterföljande uppslammningen.

Huvudföreläsningen

Den alkaliska impregneringsvätskan i vilken den uppvärmda och surgjorda flisen uppslammas i utgöres av sulfidrik lut.

Sulfiditeten är ett relativt mått på mängden tillgänglig sulfid och där sulfiditeten ges av förhållandet;

5
$$\text{Sulfiditet} = \text{Na}_2\text{S} / (\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}).$$

Ett annat mått på mängden sulfid i vätskan kan uttryckas som molhalten, eller mol/liter vätska.

Även normala vitlutar förekommande i kokprocessen innehåller mindre
10 mängder sulfid. Normal vitlut håller oftast en sulfiditet på 30-40% med en molhalt HS^- på 1 mol/liter.

Men lutarna kan berikas på olika sätt. Exempelvis kan en mer sulfidrik vitlut produceras med hjälp av processer som CHEMREC-processen. Svartlut, som företrädesvis dras av från kokets initella sked, vilken har en hög sulfiditet runt
15 60-80% kan även användas i större eller mindre mängd. Konventionell svartlut har dock en låg molhalt HS^- , vilken halt ligger runt 0,15-0,25 mol/liter.

Svartluten har dock den olägenheten att den innehåller utlöst lignin, och detta lignin kan återutfällas på fibern, så kallad lignin kondensation, speciellt vid de sura betingelser som råder i den sura uppslamningen.

20 För en optimal bildning av H_2S i flisbiten så är det fördelaktigt att man begränsar koncentrationen av NaOH och håller koncentrationen av HS^- hög. Detta då OH jonerna lättare diffunderar in i flisen, och konkurrerar med diffusionen av HS^- jonerna. Således bör den alkaliska vätskan som diffunderar in i flisen direkt efter surgöringen icke bestå av ren vitlut, med hög
25 koncentration av NaOH.

Den alkaliska impregneringsvätskan utgöres därför lämpligen av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på HS^-
30 överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.

För en optimal diffusion av HS^- bör även den alkaliska impregneringsvätskan ha en molhalt av NaOH understigande 0,75 molo/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.

När den sulfidrika luten tränger in i flisbiten så reagerar sulfiden med de i flisbitarna befintliga vätejonerna, och H_2S bildas på plats i flisbiten.

- 5 Uppvärmningen av flisen med ånga tillsammans med tillsatt sur vätska sker under en tidsrymd av 1-20 minuter, företrädesvis 5-10 minuter och vid en temperatur i intervallet 80-120°C.

- 10 Typiskt för denna uppvärmningsprocess är att ångkondensatet från basningen, även utan aktiv tillsättning av sur vätska, når ett pH på 4-5, då i flisen naturligt förekommande syror löses ut. I vissa system har det förekommit att man försökt dra av detta sura kondensat, då efterföljande uppslamning till önskat alkaliskt pH i alkalisk kok- eller impregneringsvätska motverkas. Mängden av detta sura kondensat är dock så pass litet att det
- 15 normalt inte är ekonomiskt försvarbart att investera i pumpar etc. för att dra av det sura kondensatet, och dylika system är mycket utsatta för igensättning. I konventionella system har man därför som regel låtit detta sura kondensat följa flisen till efterföljande alkalisering ALK.

- 20 Efter ångbasningen uppslammas flisen med alkalisk impregneringsvätska AIK_SULF inför kokningen i kokaren. I figur 1 visas schematiskt en uppslamning i steget ALK-SULF vilket kan motsvara ett konventionellt stup 6 (visat i fig.2) efter ett basningskärl 5, vilket stup bildar första delen av en överförings-cirkulation till första kokarkärl 20. I stupet slammas flisen upp för
- 25 att bli pumpbart, för vidare överföring till kokarkärl antingen via slussmatare 7 (högtryckskik) eller direkt med pumpar.

- Överföringscirkulationen kan på konventionellt sätt bestå av högtryckskik 7 med en trycksatt cirkulation 9a/9b mot kokaren och en lågtryckscirkulation 8 via pumpen P1 mot stupet 6. Högtryckskiken med sina fickor 7a/7b roterar
- 30 och fickan 7a visas i sitt fyllnadsläge i lågtryckscirkulationen, och fickan 7b visas i sitt tömningsläge i högtryckscirkulationen.

I högtryckscirkulationen 9a/9b kan en toppseparator 10 finnas i toppen på första kokarkärl, vilken toppseparator drar av huvudelen av transportvätskan

TRP.LIQ och återför denna till stupet/uppslammningen via ledningen 9b och tillhörande pump P2. Härigenom kan man etablera en första impregnering av flisen med en specifik vätska i transportcirkulationen.

Koket kan sedan lämpligen utföras i ett enkärls- eller tvåkärls koksyst^{em}, där
5 man impregnerar flisen i ett första steg IMP med den svartlut BL.LIQ som avdragits från koket. Svartluten som dras av från koket har normalt en restalkalihalt på 10-60 g/l effektivt alkali, och efter tillsättningen i första steget så förbrukas det kvarvarande alkalit ned till en nivå på cirka 5-20 g/l. Denna förbrukade svartlut dras sedan av efter impregneringen och innan koket till
10 återvinningen REC. Efter avdraget av förbrukad svartlut satsas nya kokkemikalier till koket i form av vitlut WL.

Den i figur 1 schematiskt visade kokprocessen motsvarar en kokprocess som föregås av en svartlutsimpregnering. I figur 2 visas schematiskt en konventionell kokprocess med en överföringscirkulation och etablering av
15 kokvätskan i toppen på kokaren genom tillsättning av vitlut WL. I dessa konventionella kokare dras förbrukad kokvätska av från kokaren och leds till återvinningen REC på sedvanligt sätt.

Men även andra kokprocesser som konventionell kokning(utan svartlutsimpregnering), LO-SOLIDS(med kontinuerligt avdrag av utlöst
20 organiskt material från koket) eller COMPACT COOKING (med höga halter utlöst organiskt material i koket och högt initie^{ll}t vätske-ved förhållande) kan givetvis användas.

Tillräckligt med sur förbehandlingsvätska skall vara närvarande under
25 basningen så att flisbitarna kan penetreras fullständigt. Under basningen drivs såväl luft som flisfukten i flisbiten ut och den sura miljön kan etableras inuti flisen.

Den sura behandlingsvätskan som tillsättes basningen har ett pH
30 understigande 4-5, och som lämplig sur behandlingsvätska kan användas svavelsyra (H₂SO₄), ättiksyra eller annan syra med hög koncentration fria vätejoner. Genom att flisen surgöres väl under basningen, både genom utlösning av den naturliga syran i flisen samt genom tillsättningen av sur vätska, kommer flisen redan från början av basnings processen att befinna

sig i en sur miljö, och utlösningen av de naturligt förekommande syrom i flisen förstärker processen så att en hög koncentration av fria vätejoner etableras inuti flisen.

- 5 För att största möjliga mängd H_2S skall bildas inuti flisbiten så bör den alkaliska impregneringsvätskan utgöres av sulfidrik lut. Även normala lutar förekommande i kokprocessen innehåller mindre mängder sulfid. Men lutarna kan berikas på olika sätt. Exempelvis kan en mer sulfidrik vitlut produceras med hjälp av processer som CHEMREC-processen. Svartlut, som
- 10 företrädesvis dras av från kokets Initella sked, vilken har en hög sulfiditet runt 60-80% kan även användas i större eller mindre mängd. Konventionell svartlut har dock en låg molhalt HS^- , vilken halt ligger runt 0,15-0,25 mol/liter. Svartluten har dock den olägenheten att den innehåller utlöst lignin, och detta lignin kan återutfällas på fibern, så kallad lignin kondensation, speciellt vid de
- 15 sura betingelser som råder i den sura uppslamningen. För en optimal bildning av H_2S i flisbiten så är det fördelaktigt att man begränsar koncentrationen av $NaOH$ och håller koncentrationen av HS^- hög. Detta då OH^- jonerna lättare diffunderar in i flisen, och konkurrerar med diffusionen av HS^- jonerna. Således bör den alkaliska vätskan som diffunderar
- 20 in i flisen direkt efter surgöringen icke bestå av ren vitlut, med hög koncentration av $NaOH$.
- Den alkaliska impregneringsvätskan utgöres därför lämpligen av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik
- 25 grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på HS^- överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.
- För en optimal diffusion av HS^- bör även den alkaliska impregneringsvätskan ha en molhalt av $NaOH$ understigande 0,75 molo/liter, företrädesvis
- 30 understigande 0,5 mol/liter. När den sulfidrika luten tränger in i flisbiten så reagerar sulfiden med de i flisbitarna befintliga vätejonerna, och H_2S bildas på plats i flisbiten.

- Uppfinningen kan varieras på ett flertal sätt inom ramen för bifogade patentkrav. Exempelvis kan andra typer av kokprocesser användas som tidigare påpekats. Kokprocessen kan även vara av en förenklad typ där man matar flisen med pumpar mellan ett eller flera steg utan återföring av
- 5 transportvätska (TRP.LIQ) och där huvuddelen av den i koket etablerade kokvätskan tillsättes redan i uppslammningspositionen.

030500.doc

PATENTKRAV

Föreläggning

1. Metod för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess där flisen uppvärms med ånga samt därefter uppslammas med alkalisk impregneringsvätska inför kokningen i kokaren k ä n n e t e c k n a d av att till flisen i samband med uppvärmningen med ånga tillsättes en sur vätska i en mängd vilken ger flisen minst en femfaldig, företrädesvis minst 10-faldig, ökning av jonkoncentrationen av vätejoner i slutet på basningen jämfört med basning utan tillsättning av sur vätska, varvid slut ph i flisen sänks minst 0,5 enheter och företrädesvis minst 1 enhet.
2. Metod enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a d av att den sura vätskan har ett pH understigande 4-5, och att den sura behandlingsvätskan tillsättes åtminstone till del i ett trycksatt basningskärl, vid ett tryck i kärlet på minst 0,5-2 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.
3. Metod enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a d av att den sura vätskan har ett pH understigande 4-5, och att den sura behandlingsvätskan till del tillsättes åtminstone till ett atmosfäriskt eller lätt trycksatt kärl, vid ett tryck i kärlet mellan 0-0,5 bars övertryck relativt omgivande atmosfär.
4. Metod enligt krav 2 k ä n n e t e c k n a d av att volymen tillsatt sur vätska relativt volymen flis understiger 2:1.
5. Metod enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a d av att den alkaliska impregneringsvätskan i vilken den uppvärmda och surgjorda flisen uppslammas i utgöres av sulfidrik lut.
6. Metod enligt krav 5 k ä n n e t e c k n a d av att den alkaliska impregneringsvätskan utgöres av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på HS^- överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.

7. Metod enligt krav 6 k ä n n e t e c k n a d av att den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt av NaOH understigande 0,75 molo/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.
- 5 8. Metod enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a d av att uppvärmningen av flisen med ånga tillsammans med tillsatt sur vätska sker under en tidsrymd av 1-20 minuter, företrädesvis 5-10 minuter och vid en temperatur i intervallet 80-120°C.

PLATINUM

2003-04-17

142253

Sammandrag

Uppfinningen avser en metod för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess. Genom en tillsättning av en sur vätska till baskningen
5 erhålles en mycket hög jonkoncentration på vätejoner. När flisen därefter slammas upp med en företrädesvis sulfidrik alkalisk kokvätska bildas H_2S lokalt i flisbiten vilket för efterföljande kok ger en utbyteshöjande effekt på 1-3%.

10

Ink. i Patent- och reg.verket

2003-04-17

Hans-Erik Kärre

(Fig. 1)

46 54 142253

46 54 142253

Int. 1. Patent- och registrerings-

2003-04-17

Myndigheten för näringslivet

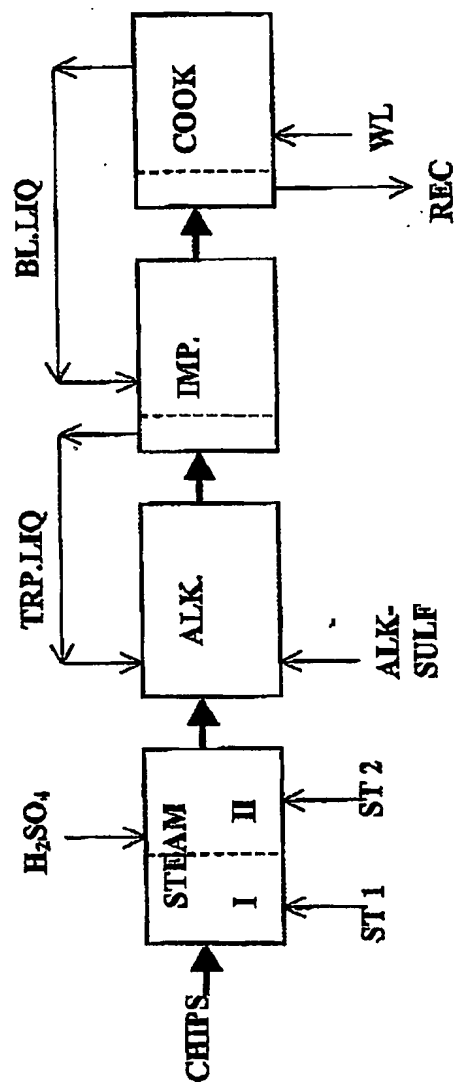


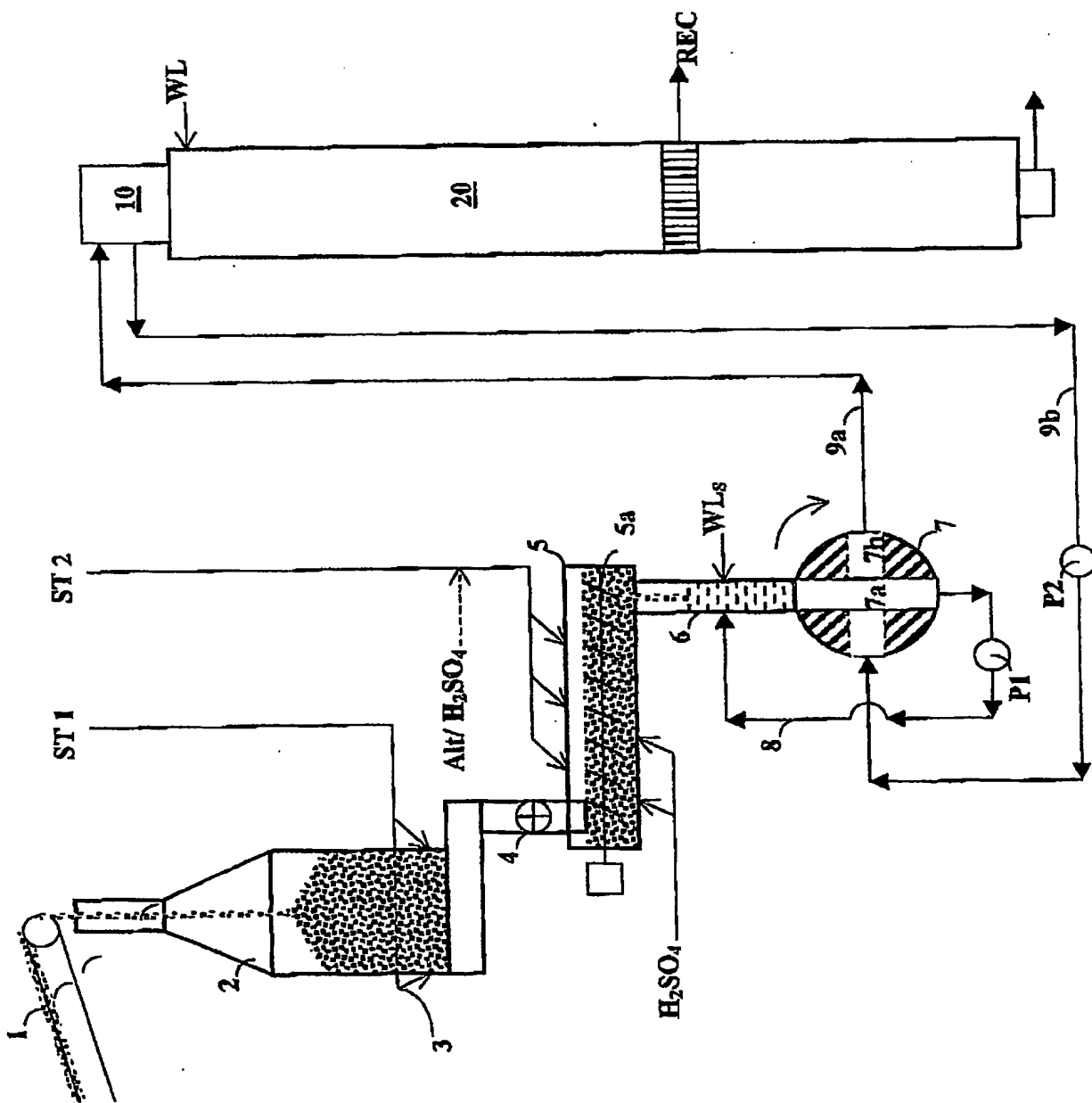
Fig.1

46 54 142253

1993-04-17

Deutsche Patent

Fig. 2



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**